

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004600

International filing date: 16 March 2005 (16.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-077665
Filing date: 18 March 2004 (18.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 7 7 6 6 5

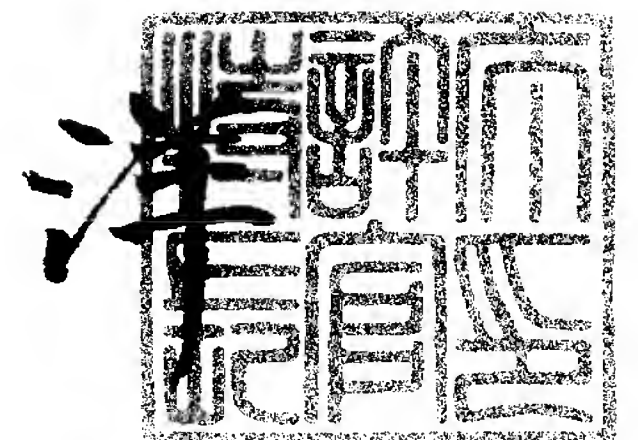
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 7 7 6 6 5
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 株式会社キティー

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



| | |
|-----------|---|
| 【書類名】 | 特許願 |
| 【整理番号】 | P03-0864 |
| 【提出日】 | 平成16年 3月18日 |
| 【あて先】 | 特許庁長官 殿 |
| 【国際特許分類】 | C11B 15/00 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 神奈川県秦野市南矢名 2 2 8 2 - 3 第 2 グリーンコーポ 1 0 5 |
| 【氏名】 | 中原 昌明 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 神奈川県伊勢原市伊勢原 4 - 1 3 - 2 飯田第 2 ビル 3 0 1 |
| 【氏名】 | 黒▲崎▼ 晃彦 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 神奈川県秦野市下大槻 2 6 8 二子荘 2 号 |
| 【氏名】 | 大竹 宏史 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 東京都中野区中央 2 - 1 4 - 5 |
| 【氏名】 | 金井 仁 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 東京都江戸川区中葛西 2 - 2 - 7 フラットセキグチ 2 0 5 号 |
| 【氏名】 | 横川 洋 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 千葉県船橋市三咲 8 - 1 8 - 9 |
| 【氏名】 | 熊部 潔 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 神奈川県横浜市港北区菊名 6 - 1 9 - 2 5 岩田ビル 2 0 1 |
| 【氏名】 | 谷中 博之 |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 391004126 |
| 【氏名又は名称】 | 株式会社 キティー |
| 【代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100091096 |
| 【弁理士】 | |
| 【氏名又は名称】 | 平木 祐輔 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100096183 |
| 【弁理士】 | |
| 【氏名又は名称】 | 石井 貞次 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100118773 |
| 【弁理士】 | |
| 【氏名又は名称】 | 藤田 節 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100101904 |
| 【弁理士】 | |
| 【氏名又は名称】 | 島村 直己 |
| 【手数料の表示】 | |
| 【予納台帳番号】 | 015244 |
| 【納付金額】 | 21,000円 |
| 【提出物件の目録】 | |
| 【物件名】 | 特許請求の範囲 1 |

| | | |
|-------|-----|---|
| 【物件名】 | 明細書 | 1 |
| 【物件名】 | 図面 | 1 |
| 【物件名】 | 要約書 | 1 |

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

界面活性剤の存在下、水性溶液中に油溶性物質およびカルシウム成分を分散させ、得られた混合液を乾燥させることにより油溶性物質含有粉末を製造する方法。

【請求項 2】

カルシウム成分の添加後であって混合液の乾燥前に、増粘安定剤、タンパク質および塩類からなる群から選択される少なくとも 1 種の副基材をさらに添加する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の方法によって得られる油溶性物質含有粉末。

【請求項 4】

油溶性物質、カルシウム成分および界面活性剤を含む油溶性物質含有粉末であって、カルシウム成分粒子に油溶性物質が吸着されており、水性溶液中で油溶性物質を実質的に溶出しない前記油溶性物質含有粉末。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 油溶性物質含有カルシウム成分粉末の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、油溶性物質を粉末化する方法、および該方法によって製造された油溶性物質含有粉末に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、油溶性物質を粉末化する方法として、噴霧乾燥（スプレードライ）法、硬化油を用いる方法、カプセル化法、コーティング法ならびに油を固化およびゲル化する方法が用いられてきた。

【0003】

噴霧乾燥により油溶性物質を粉末化する技術として多くの報告例があり、例えば常温で固体の食用油脂を可溶性カゼインや α -セルロースとともに水性溶液中で乳化させ、乳化液を噴霧乾燥によって粉末油脂を得る方法（特許文献1）、常温で液体の油脂をカゼイン塩、ゼラチン、脱脂粉乳などのタンパク質、デキストリン、乳糖、還元麦芽糖などの炭水化物、および、微結晶セルロースなどの繊維質とともに水性溶液中で乳化させ、乳化液を噴霧乾燥によって粉末油脂を得る方法（特許文献2）、乳化剤であるジアセチル酒石酸モノグリセリド、アンモニアや水酸化ナトリウムなどに代表される塩基および炭酸水素マグネシウムや酢酸カリウムなどに代表される塩を用い、水性溶液中で油脂を乳化させ、乳化液を噴霧乾燥によって粉末油脂を得る方法（特許文献3）、オクテニルコハク酸エステル化澱粉とトレハロースを使用し、タンパク質を用いることなく油脂を乳化させ、乳化液を噴霧乾燥によって粉末油脂を得る方法（特許文献4）などが挙げられる。しかしながら、油溶性物質の乳化物を噴霧乾燥によって粉末化した油溶性物質含有粉末は油溶性物質が界面活性剤やタンパク質、糖質などの水溶性基材で構成されるマトリックス上に保存されているため、水性溶液が存在する条件下においては水溶性基材の溶解とともに油溶性物質が水性溶液中に溶出する。また、水溶性基材とともに粉末化された油溶性物質含有粉末は物理的な力により容易に変形または崩壊するため、食品等への加工時や水性溶液中での加圧処理等で油溶性物質が溶出しやすい。その他、粉末化を維持するため油溶性物質以外の基材の添加量と添加種が複雑になりやすく、添加による油溶性物質への影響が懸念される。

【0004】

硬化油を用いる方法としては、不飽和化合物に代表される常温で液状の油溶性物質を水素添加により固化させる技術として、例えば触媒としてアルミニウムや亜鉛の合金を用い、水の存在下で水素添加する方法（特許文献5）、触媒として炭酸ニッケル銅にカルシウム化合物、マグネシウム化合物を存在させ、必要に応じて少量の水の存在下で水素添加する方法（特許文献6）、油脂を選択的に水素添加してその中に含まれる不飽和物の飽和の程度を調節する方法（特許文献7）などが挙げられる。しかしながら、水素添加により固化した不飽和化合物は加熱により溶解するため、温度変化による取り扱いが困難である。また、水素添加により得られる硬化油は通常天然油脂がシス型の脂肪酸であるのに対し、異性体であるトランス型脂肪酸が生成されやすいことが知られている。LDL/HDL比増加による心臓病リスクの増加（非特許文献1）、トランス型脂肪酸によるダイエット食品の危険性（非特許文献2）などに挙げられるように、トランス型脂肪酸の生物学的および栄養学的影響に関する多くの報告例があり、2002年、米国の食品医薬品局（FDA）などからの要請により米国の全国科学アカデミー（NAS）の医学学会（IOM）がトランス型脂肪酸の危険性に対する警鐘を発している。特許文献8などによりトランス型脂肪酸の生成を抑制する方法が提案されているが、十分満足できるものではない。さらに粉末化するために噴霧乾燥など別途工程が必要となり、ランニングコストの上昇や生産性の低下が避けられない。

【0005】

カプセル化法においては、粉末化技術として、界面上で起こる重合反応によりカプセル

化する界面重合法、モノマー同士を結合させることで分子量の大きいポリマーを生成させカプセル化する *in situ* 重合法、カプセル壁物質の析出により膜を形成させカプセル化する液中乾燥法、カプセル壁物質の溶解度を利用し膜を形成させカプセル化するコアセルベーション法、特許文献 9 に挙げられるように、別々の孔口からカプセル壁物質と充填物質を放出し、機械的にカプセル壁物質内に充填物質を内封させる事でシームレスカプセルを形成させる方法など多くの技術が報告されている。しかし、カプセル化によって内封された充填物質が外部の物理的な力や熱によるカプセル壁崩壊により溶出するため、粉末の加工方法や取り扱いに制限が生じる。また一般的に微粒子化するのが困難であり、生産性が比較的乏しい。

【0006】

コーティング法においては、芯物質の表面に被膜剤を被覆する事で芯物質を保護するコーティング技術として、例えば *Wurster* 法（特許文献 10）に挙げられるように、芯物質粒子を空气中で流動させ、スプレーで被膜剤を被覆する流動コーティング法や、特許文献 11 に挙げられるように、芯物質粒子をパンと総称される容器内で回転させながらスプレーで被膜剤を被覆するパンコーティング法など多くの報告例があるが、芯物質が固化またはゲル化状態である必要性があり、常温で液状の油溶性物質には利用できない。また、物理的な力、熱、水性溶液などに対し被覆された被膜剤が崩壊されやすく、粉末の加工方法や取り扱いに制限が生じる。

【0007】

水素添加により油脂を固化させる技術の他に、物理的に油溶性物質を固化させる技術として、特許文献 12 に挙げられるように油脂中に 12-ヒドロキシステアリン酸を添加し、加熱溶解後冷却する事で油溶性ポリマーの架橋重合体を形成させる方法、特許文献 13 に挙げられるように、アルキル基を有するアルキルアクリレートのビニル系重合体を形成させる事で油溶性物質をゲル化させる方法、非特許文献 3 に挙げられるように、モノエステル含量の高い高純度デカグリセリンモノラウレートを追加し、油脂の結晶化促進と繊維状組織の網目状体形成により油溶性物質を固体化させる方法など多くの報告例があるが、油溶性物質を固化後、別途粉末化工程を要し、また、圧力や熱を加えることで変形や液化化しやすいという問題点がある。

【0008】

上記のような従来の油溶性物質の粉末化方法において得られる油溶性物質含有粉末は、一般的に粉末がもたつきやすく、流動性の悪い傾向にある。さらに、粉末化するために別途粉碎や粉末化する工程を要するため、ランニングコストの上昇や生産性の低下が避けられない。また、乳化液などの含水物から水分を除去し粉末化する方法の大半が噴霧乾燥法に依存し、乾燥方法が大幅に限定されるのみではなく、揮発性の高い油溶性物質の粉末化や熱により変性されやすい油溶性物質の粉末化には適さないという問題点もあった。

【0009】

【特許文献 1】特公昭 41-1415 号公報

【特許文献 2】特開昭 50-110403 号公報

【特許文献 3】特開昭 63-309141 号公報

【特許文献 4】特開平 11-318332 号公報

【特許文献 5】特公昭 26-2464 号公報

【特許文献 6】特公昭 26-3319 号公報

【特許文献 7】特公昭 40-5062 号公報

【特許文献 8】特開昭 59-215397 号公報

【特許文献 9】特公昭 36-3700 号公報

【特許文献 10】米国特許第 2,648,609 号

【特許文献 11】米国特許第 3,789,117 号

【特許文献 12】特開昭 55-106298 号公報

【特許文献 13】特開平 4-213382 号公報

【非特許文献 1】A. Ascherio et al., N. Engl. J. Med. 340, 1994-1998 (1999).

【非特許文献2】 C. M. Oomen et al., Lancet 357, 746-751 (2001).

【非特許文献3】 中村 武嗣、フードケミカル、17、59-63 (2001).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、油溶性物質を含有する粉末であって、加圧、加温または加水処理等に対し、油溶性物質が溶出しにくく安定な粉末を製造することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、界面活性剤の存在下、水性溶液中でカルシウム成分に油溶性物質を吸着させることにより油溶性物質の溶出を防止できることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0012】

すなわち、本発明は以下の発明を包含する。

(1) 界面活性剤の存在下、水性溶液中に油溶性物質およびカルシウム成分を分散させ、得られた混合液を乾燥させることにより油溶性物質含有粉末を製造する方法。

(2) カルシウム成分の添加後であって混合液の乾燥前に、増粘安定剤、タンパク質および塩類からなる群から選択される少なくとも1種の副基材をさらに添加する、(1)記載の方法。

(3) (1) または (2) 記載の方法によって得られる油溶性物質含有粉末。

(4) 油溶性物質、カルシウム成分および界面活性剤を含む油溶性物質含有粉末であって、カルシウム成分粒子に油溶性物質が吸着されており、水性溶液中で油溶性物質を実質的に溶出しない前記油溶性物質含有粉末。

【発明の効果】

【0013】

本発明により、油溶性物質を含有する粉末であって、加圧、加温または加水処理等に対し、油溶性物質が実質的に溶出しない粉末を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、図1に示すように界面活性剤の存在下、水性溶液中に油溶性物質およびカルシウム成分を分散させ、得られた混合液を乾燥させることにより油溶性物質含有粉末を製造する方法に関する。本発明においては、界面活性剤の存在下、水性溶液に油溶性物質を分散させた後、得られた混合液にカルシウム成分を分散させるのが好ましい。

【0015】

本発明の一態様においては、水性溶液に界面活性剤を添加し、これに油溶性物質を添加分散させ、続いてカルシウム成分を添加分散させた後、得られた混合液を乾燥させる。本発明の別の態様においては、油溶性物質に界面活性剤を添加し、これを水性溶液に添加分散させ、続いてカルシウム成分を添加分散させた後、得られた混合液を乾燥させる。すなわち、本発明においては、水性溶液中に界面活性剤を添加した後で油溶性物質を添加してもよいし、予め界面活性剤を添加した油溶性物質を水性溶液に添加してもよい。

【0016】

本発明において水性溶液は、水を主成分とする溶液であれば特に制限されない。油溶性物質がカルシウム成分に吸着する現象を阻害しないものであれば、その他の追加成分を添加した混合溶液を使用することもできる。本発明においては、水を使用するのが好ましい。

【0017】

本発明の粉末の製造方法において使用する水性溶液の量は、当業者であれば適宜決定することができ、特に制限されないが、水性溶液、カルシウム成分、界面活性剤およびその他の成分を含む混合液の全質量に対し、通常99質量%以下、好ましくは50～95質量%である。

【0018】

本発明においてカルシウム成分は、カルシウム塩などカルシウム元素を含む物質を包含する。本発明において使用できるカルシウム成分としては、水性溶液に難溶性のカルシウム成分であれば特に制限されず、例えば、第一リン酸カルシウム、メタリン酸カルシウムなどの水への溶解度の高いものを除いたリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウムおよび水酸化カルシウムを使用するのが好ましく、具体的には、酒石酸カルシウム、硫酸カルシウム、ピロリン酸カルシウム、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、リン酸4カルシウム、リン酸8カルシウム、ハイドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、水酸化カルシウム、カルボキシメチルセルロースカルシウム、クエン酸カルシウム、ピロリン酸二水素カルシウム、酸化カルシウム、5'-リボヌクレオチドカルシウムなどが挙げられる。本発明においては、炭酸カルシウムを用いるのが特に好ましい。

【0019】

上記カルシウム成分は、化学合成によるもの、鉱物由来のもの、天然由来のものいずれも使用できる。化学合成によるものとしてはクエン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、パントテン酸カルシウム、ピロリン酸二水素カルシウム、第三リン酸カルシウム、第二リン酸カルシウム、ハイドロキシアパタイト等の化学的に合成できるものが、鉱物由来のものとしては大理石、石灰岩、セッコウ、リン鉱石等から得られる炭酸カルシウム、硫酸カルシウムおよびリン酸カルシウムが挙げられる。更に、天然由来のものとしては、例えば、牡蠣殻焼成カルシウム、牡蠣殻未焼成カルシウム、ウニ殻焼成カルシウム、ウニ殻未焼成カルシウム、ホタテ貝殻焼成カルシウム、ホタテ貝未殻焼成カルシウム、卵殻焼成カルシウム、卵殻未焼成カルシウム、珊瑚焼成カルシウム、珊瑚未焼成カルシウム、牛骨粉カルシウム、豚骨粉カルシウム、魚骨粉カルシウム、ドロマイト等の焼成カルシウムや未焼成カルシウムおよびリン酸カルシウムを使用してもよい。これらカルシウム成分は、単独で用いてもよく、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0020】

本発明において上記カルシウム成分は、通常、粒子状のものを使用する。カルシウム成分粒子の粒子径は、得られる油溶性物質含有粉末の用途により適宜決定することができ、特に制限されないが、通常 $0.1 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。また、本発明においては、多孔性のカルシウム成分を用いるのが好ましい。多孔性カルシウム成分は表面積が広いため、該成分を用いることにより、油溶性物質を多く含有させた粉末を製造することができる。

【0021】

本発明においてカルシウム成分は、混合液の水性溶液を除く成分の全質量に対し、通常 $40 \sim 99$ 質量%、好ましくは $60 \sim 95$ 質量%の量で添加する。

【0022】

本発明において油溶性物質としては、食品、飼料、化粧品、医薬品、工業等の分野で利用される公知の油溶性物質を特に制限されずその用途、種類に関わらず対象とすることができる。該油溶性物質としては、通常液体状態のものを用いるが、常温で液体状態のものでもよく、また、加温により溶解するものでもよい。該油溶性物質としては炭化水素類、エステル類、動植物性油脂類、ワックス類、高級脂肪酸類、高級アルコール類、シリコン油類、ステロール類、樹脂類等、これらを酵素的処理（加水分解、エステル交換等）や化学的処理（エステル交換、水素添加等）したもの、染料、香料、各分野の各種有効成分等が使用できる。

【0023】

油溶性物質の具体例としては、炭化水素類として、ガソリン、灯油、軽油、重油、原油、トルエン、 n -ヘキサン、ソルベントナフサ、トリクロロエチレン、スピンドル油、マシン油、流動パラフィン、イソパラフィン、スクワラン、スクワレンが、エステル油としてミリスチン酸イソプロピルエステル、ミリスチン酸イソパルミチルエステル、ミリスチ

ン酸 2-オクチルドデシルエステル、2-エチルヘキサン酸セチルエステル、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリルエステル、トリ-カプリル酸グリセリルエステル、ジ-2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコールエステル、リンゴ酸ジイソステアリルエステル、イソノナン酸イソノニルエステル、1,2-ヒドロキシステアリン酸コレステリルエステル、パラメトキシケイ皮酸、2-エチルヘキサン酸のグリセリンエステル、パラメトキシケイ皮酸イソオクチルエステルが、動植物油脂類として、大豆油、なたね油、コーン油、ひまわり油、落花生油、米胚芽油、小麦胚芽油、ハトムギ油、マカダミアナッツ油、ガーリックオイル、ツバキ油、パーム油、オリーブ油、ホホバ油、アボガド油、ヒマシ油、アマニ油、シソ油、ユーカリ油、月見草油、豚脂、牛脂、馬油、魚油、卵油およびこれらの硬化油が、ワックス類として、パラフィンワックス、ミツロウ、ワセリン、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、米ぬかワックス、木ろう、ラノリンが、高級脂肪酸類として、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸が、高級アルコール類として、라우リルアルコール、ステアリルアルコール、セチルアルコール、オレイルアルコールが、シリコーン油類として、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジエンポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンが、着色料として、 β -カロチン、パプリカ色素、アナトー色素、サフロールイエロー、リボフラビン、ラック色素、クルクミン、クロロフィル、ウコン色素が、着香料として、オレンジ油、レモングラス油、ローレル葉油、カシア油、シナモン油、コショウ油、カラムス油、セージ油、ハッカ油、ペパーミント油、ローズマリー油、ラベンダー油、カルダモン油、ショウガ油、アニス油、ウイキョウ油、パセリ油、セロリ油、クミン油、コリアンダー油、キラウエー油、ローズ油、シプレス油、ビャクダン油、グレープフルーツ油、レモン油、ライム油、ベルガモット油、オニオン油、ガーリック油、ゼラニウム油、ジャスミン油、キンモクセイ油、メントール、シトラールが、染料として、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、硫化染料、トリフェニルメタン染料、ピラゾロン染料、スチルベン染料、ジフェニルメタン染料、キサンテン染料、アリザリン染料、アクリジン染料、キノンイミン染料、チアゾール染料、メチン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料が、抗酸化剤として、アスコルビン酸エステル、d,l- α -トコフェロール、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、エンジュ抽出物、 γ -オリザノール、クローブ抽出物、ゲンチジン油、ゴシペチン、米糠油不ケン化物、セザモリン、セザモノール、天然ビタミンE、ピメンタ抽出物、没食子酸誘導体が、薬効成分として、ブフェキサマク、トルフェナム酸、メフェナム酸、フルフェナム酸、サリチル酸、アスピリン、サザピリン、アルクロフェナク、スプロフェン、イブプロフェン、ナプロキセン、フルルビプロフェン、ケトプロフェン、フェンブフェン、グリチルレチン酸、インドメタシン、アセメタシン、メチアジン酸、プロチジン酸、スリンダク、プラノプロフェン、フェンチアザク、ジフルニサル、チアプロフェン酸、オキサプロジンが、防黴剤として、ヒノキチオール、カテキン、エピカテキン、エピガロカテキンあるいはエピカテキンガレートが、殺虫剤として、3-メチル-1,5-ビス(2,4-キシリル)-トリアザペンタン-1,4-ジエン、ジエチル-(2,4-ジクロロフェニル)-チオフォスフェイト、2-イソプロピルフェニル-N-メチルカルバメイト、2-クロロ-1-(2,4-ジクロロフェニル)ビニルジメチル・フォスフェートが、紫外線吸収剤として、パラアミノ安息香酸エチル、パラジメチルアミノ安息香酸オクチル、パラメトキシケイ皮酸オクチル、オキシベンゾン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-*t*-ブチル-4-メトキシ-ジベンゾイルメタン、オクチルトリアゾンおよびその誘導体が、忌避剤として、N,N-ジエチル-m-トルアミド、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、ジ-n-プロピルイソシンコメロネート、p-ジクロロベンゼン、ジ-n-ブチルサクシネート、カプリン酸ジエチルアミド、N-プロピルアセトアニリド、 β -ナフトール、カンファーが、ビタミン類として、ビタミンA、ビタミンD、ビタミンE、ビタミンKが、保存料として、デヒドロ酢酸が挙げられる。

【0024】

これら油溶性物質は、単独で用いてもよく、または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0025】

本発明においては、従来の粉末化方法と異なり、対象とする油溶性物質の種類が制限されないため、非常に広範な分野において応用可能である。

【0026】

本発明において油溶性物質は、混合液の水性溶液を除く成分の全質量に対し、通常1～60質量%、好ましくは5～40質量%の量で添加する。

【0027】

本発明において使用する界面活性剤としては、特に制限されず、そのイオン性の種類やイオン性の有無に関わらず用いることができ、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、および非イオン性界面活性剤などいずれも使用できる。

【0028】

具体的には、陰イオン界面活性剤としては、例えば、セッケン用素地およびラウリン酸ナトリウム等の脂肪酸セッケン、ドデシル硫酸ナトリウムおよびラウリル硫酸ナトリウム等の高級アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン(以下、POEと略する)ラウリル硫酸トリエタノールアミン等のアルキルエーテル硫酸エステル塩、ヤシ油脂肪酸メチルタウリッドナトリウム等の高級脂肪酸アミドスルホン酸塩、POEステアリルエーテルリン酸塩等のリン酸エステル塩、ジー2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、N-ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム等のN-アシルグルタミン酸塩、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム等の高級脂肪酸エステル硫酸エステル塩、ロート油等の硫酸化塩、POEアルキルエーテルカルボン酸塩、POEアルキルアリルエーテルカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、二級アルコール硫酸エステル塩、高級脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩、ラウロイルモノエタノールアミドコハク酸ナトリウム、N-パルミトイルアスパラギン酸ジトリエタノールアミン、カゼインナトリウム等が挙げられる。

【0029】

陽イオン界面活性剤としては、例えば、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム等のアルキルトリメチルアンモニウム塩、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム等のジアルキルジメチルアンモニウム塩、塩化セチルピリジウム等のアルキルピリジニウム塩、アルキル四級アンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、ジアルキルモリホニウム塩、POEアルキルアミン、アルキルアミン塩、ポリアミン脂肪酸誘導体、アミルアルコール脂肪酸誘導体、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム等が挙げられる。

【0030】

両性界面活性剤としては、例えば、N-ヤシ油脂肪酸アシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルエチレンジアミンナトリウム等のイミダゾリン系両性界面活性剤、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のベタイン系両性界面活性剤、およびレシチン等が挙げられる。

【0031】

非イオン性界面活性剤としては、例えば、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタンセスキオレエート等のソルビタン脂肪酸エステル、コハク酸モノグリセリド等の有機酸グリセリド、ペンタグリセリンオレイン酸エステル等のグリセリン脂肪酸エステル、モノステアリン酸プロピレングリコール等のプロピレングリコール脂肪酸エステル、硬化ヒマシ油誘導体、グリセリンアルキルエーテル等が挙げられる。POEソルビタンモノステアレート等のPOEソルビタン脂肪酸エステル類、POEソルビットモノオレエート等のPOEソルビット脂肪酸エステル、POEグリセリンモノイソステアレート等のPOEグリセリン脂肪酸エステル類、POEステアリルエーテル、POEコレスタノールエーテル等

のP O E アルキルエーテル、P O E ノニルフェニルエーテル等のP O E アルキルフェニルエーテル、プルロニック等のプルアロニック型類、P O E ・ポリオキシプロピレン(以下、P O P と略する)セチルエーテル等のP O E ・P O P アルキルエーテル、テトロニック等のテトラP O E ・テトラP O P エチレンジアミン縮合体、P O E ヒマシ油、P O E 硬化ヒマシ油等のP O E ヒマシ油硬化ヒマシ油誘導体、P O E ミツロウ・ラノリン誘導体、アルカノールアミド、P O E プロピレングリコール脂肪酸エステル、P O E アルキルアミン、P O E 脂肪族アミド、ショ糖脂肪酸エステル、P O E ノニルフェニルホルムアルデヒド縮合物、アルキルエトキシジメチルアミンオキシド、トリオレイルリン酸等が挙げられる。

【0032】

これら界面活性剤は単独で用いてもよく、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明において界面活性剤は、混合液の水性溶液を除く成分の全質量に対し、通常0.01～10質量%の量で添加する。

【0033】

本発明においては、図1の工程Bに示すようにカルシウム成分の分散後であって混合液の乾燥前にさらに副基材を添加してもよい。副基材としては、当技術分野で通常用いられるものを使用でき、特に制限されず、例えば、増粘安定剤、タンパク質および塩類などのうち水性溶液中で溶解するものが挙げられる。増粘安定剤としては、例えば、キサンタンガム、グアーガム、ローカストビーンガム、カラギーナン、寒天、ペクチン、アルギン酸ナトリウム、ジェランガム等の多糖類が挙げられる。タンパク質としては、アルブミン、 α -ラクトアルブミン、オボアルブミン、グロブリン、 β -ラクトグロブリン、プロラミン、エリスロポエチン、グリシニン、リゾチーム、カゼイン等が挙げられる。塩類としては、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸などの無機塩、塩化物、酢酸、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸などの有機塩、カゼイン塩が挙げられる。このような副基材は、混合液に直接添加してもよいし、水性溶液または水分散液として添加してもよい。

【0034】

界面活性剤の存在下、水性溶液中で油性物質をカルシウム成分粒子に吸着させた後で、凝集体の形成が見られる場合に、上記のような副基材を添加することにより、凝集体を分散させ微細化することができる。

【0035】

本発明の方法における攪拌条件は、当業者であれば適宜決定することができ、特に制限されないが、通常20～95℃、好ましくは30～70℃の温度で、通常1000～16000rpm、好ましくは3000～10000rpmで攪拌を行う。

【0036】

得られた混合液の乾燥方法としては、当技術分野で通常用いられる方法を使用でき、特に制限されない。例えば、噴霧乾燥法、凍結乾燥法、減圧乾燥法、加熱乾燥法、通風乾燥法、薄膜蒸留乾燥法、マイクロウエーブ照射法等を使用できる。本発明においては、噴霧乾燥法および凍結乾燥法を使用するのが好ましい。

【0037】

本発明はまた、上記方法によって製造された油性物質含有粉末に関する。本発明の油性物質含有粉末は、油性物質、カルシウム成分および界面活性剤を含み、カルシウム成分粒子に油性物質が吸着されており、水性溶液中で油性物質を実質的に溶出しない。これは、界面活性剤がカルシウム成分粒子と油性物質とを強固に結合することによるものと考えられる。ここで、水性溶液とは、水を主成分とする溶液を意味する。

【0038】

また、本発明の油性物質含有粉末は、流動性の改善が期待できる。すなわち、流動性の指標の一つに用いられる安息角の値が小さい。安息角とは、一定の高さから粉体を落として山を積み、その山の角度を3ヶ所以上測定し相加平均した値(θ_r)であり、一般に安息角が小さいほど安息角指数が大きいほど流動性に優れているといえる(図2を参照されたい)。具体的には、本発明の油性物質含有粉末は、注入法によって安息角を

測定した場合、従来の油溶性物質含有粉末と比較して、優位に差があるとされる値、即ち安息角が $5 \sim 10^\circ$ 以上小さくなる、または安息角指数が5以上大きくなることが明らかとなった。より具体的には、界面活性剤と油溶性物質と増粘安定剤、タンパク質および塩類からなる群から選択される副基材とを混合し、その後カルシウム成分を添加して噴霧乾燥することにより製造した粉末、または界面活性剤と油溶性物質とを混合し、その後デキストリンを添加し、さらに増粘安定剤、タンパク質および塩類からなる群から選択される副基材を添加して噴霧乾燥することにより製造した粉末と比較して、本発明の油溶性物質含有粉末は、注入法によって測定した安息角が 10° 以上小さくなる、または安息角指数が5以上大きくなることが明らかとなった。

【0039】

本発明の油溶性物質含有粉末は、水性溶液中に分散させた場合に、遠心力などの圧力に対して安定性を有する。具体的には、水性溶液中に分散させ、通常 2000 g 以上、好ましくは $2000\text{ g} \sim 20000\text{ g}$ 、より好ましくは $2000\text{ g} \sim 12000\text{ g}$ で遠心力を加えた場合でも油溶性物質を保持し、これを実質的に溶出しない。

【0040】

本発明の油溶性物質含有粉末は、水性溶液中に分散させた場合に、長時間にわたり安定性を保持することができる。具体的には、水性溶液中で、24時間以上油溶性物質を保持し、これを実質的に溶出しない。

【0041】

本発明の油溶性物質含有粉末は、水性溶液中に分散させた場合に、高温条件下でも安定性を有する。具体的には、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $90 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度条件下、60分以上にわたって油溶性物質を保持し、これを実質的に溶出しない。

【0042】

本発明の油溶性物質含有粉末は、高温条件下で乾燥させ、水性溶液に分散させた場合でも安定性を有し、さらに遠心力などの圧力を加えた場合であっても安定性を有する。本発明の油溶性物質含有粉末は、カルシウムが炭化する温度まで安定性を維持すると考えられる。

【0043】

本明細書において、油溶性物質を実質的に溶出しないとは、粉末中に含まれる油溶性物質のうちの1%以下、好ましくは0.1%以下しか溶出しないことを意味する。

【0044】

本発明の油溶性物質含有粉末は、そのままの状態や、顆粒状などに加工した状態で食品、化粧品、医薬品、農薬、工業製品、飼料等に用いることができる。本発明の油溶性物質含有粉末は、うどん、そば、スパゲティ等の麺やパン、粉末および液状スープ、たれ、みそ、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、育児粉乳、アイスクリーム、ヨーグルト、チーズ等の乳製品、ビスケット、チョコレート、飴、キャラメル、ガム等の菓子類、ちくわ、かまぼこ等の水産練り製品、冷凍天ぷら、冷凍唐揚げ等の冷凍食品、ハム、ソーセージ、餃子、シュウマイ、食用油、バター、マーガリン、ショートニング、飲料、健康食品、治療食等の食品、シャンプー、リンス、整髪料等の毛髪化粧品、化粧水、乳液、クリーム、ファンデーション、口紅、制汗剤、日焼け止め、虫除け、洗顔料等の皮膚化粧品、練歯磨、口中清涼剤、うがい薬等の口中化粧品、さらには、香水、オーデコロン、浴用剤等の化粧品、神経系用薬、感覚器官用薬、循環器官用薬、呼吸器用薬、去痰剤、消化器用薬、整腸剤、免疫調節用薬、アレルギー用薬、ホルモン様剤、ビタミン様剤、栄養ドリンク剤、抗菌剤、防カビ剤等の医薬品および医薬部外品、品質向上剤、生理障害防止剤、着果促進剤、耐病性向上剤等の肥料、成長抑制剤、除草剤、害虫駆除剤、忌避剤等の農薬、エンジン油、ギヤ油、シリンダ油、タービン油、切削油、防錆油、洗浄油、ソルベント、グリース等の工業製品、並びに家畜、家禽、蜜蜂、蚕および魚を含む飼育動物のための乳質・卵質・肉質向上、飼料効率改善、成長促進、嗜好性向上、病気の治癒・予防、糞尿の悪臭防止等を目的とした飼料および餌料等に用いることができる。

【0045】

本発明の油溶性物質含有粉末はカルシウム成分を含むことから、食品に添加した場合には、栄養強化作用も期待できる。

【0046】

本発明を、以下の実施例を用いて更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

【実施例】

【0047】

<実施例1>

水910.0g中に界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（SDS、生化学用、和光純薬工業株式会社）2.1gを添加し、ホモミキサー（T.K.ロボミックス、特殊機化工業株式会社）で攪拌溶解した。この溶液に、油溶性色素のズダン（ズダンIII、鹿特級、関東化学株式会社）が0.025質量％になるように染色した中鎖脂肪酸トリグリセリド（パナセート810、食用油、日本油脂株式会社）103.2gを、9,000rpmの攪拌条件下で徐々に添加し、20分間攪拌を行った。本実施例で用いた油溶性ズダン色素は、各評価試験における油溶性物質の溶出状態の指標として用いた。攪拌後、化学合成炭酸カルシウム（ポアカルN、食品用、白石カルシウム株式会社）238.8gを徐々に添加し、添加後数分攪拌を行った。攪拌の全工程において温度を41℃に調整して行った。得られた混合液は、凍結乾燥機（FD-10S、日本テクノサービス株式会社）を用いて乾燥させた。

【0048】

以下の表1に、実施例および比較例における粉末の組成を示す。

【0049】

【表 1】

[illegible]

| 原材料 | 原材料配合比 質量% | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 実施 例11 | 実施 例12 | 実施 例13 | 実施 例14 | 実施 例15 | 実施 例16 | 実施 例17 | 比較 例1 | 比較 例2 | 比較 例3 | 比較 例4 | 比較 例5 | 比較 例6 |
| 化学合成 炭酸カルシウム | 64.3 | 61.75 | 59.2 | 61.2 | 62.2 | | | 70.0 | 61.2 | | 61.2 | | |
| ホタテ貝殻 焼成カルシウム | | | | | | 68.8 | 68.8 | | | | | 62.0 | 62.0 |
| デキストリン | | | | | | | | | | 61.2 | | | |
| ショ糖脂肪酸 エステル | | | | | | | | | | | | | |
| コハク酸 モノグリセリド | | | | | | 1.2 | 1.2 | | | | | 1.2 | 1.2 |
| レシチン | | | | 2.0 | | | | | 2.0 | 2.0 | 2.0 | | |
| ジアセチル酒石酸 モノグリセリド | | | | | 1.0 | | | | | | | | |
| ペンタグリセリン オレイン酸エステル | | | | | | | | | | | | | |
| ドデシル硫酸 ナトリウム | 0.7 | 0.75 | 0.8 | | | | | | | | | | |
| 中鎖脂肪酸 トリグリセリド | 35.0 | 37.5 | 40.0 | 30.0 | | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 |
| 粉末硬化油脂 | | | | | | | | | | | | | |
| ドコサヘキサエン酸 含有油 | | | | | | | | | | | | | |
| 油溶性香料 | | | | | | | | | | | | | |
| 精製白色 スピンドル油 | | | | | | | | | | | | | |
| えごま油 | | | | | 24.0 | | | | | | | | |
| 抽出トコフェロール | | | | | 6.0 | | | | | | | | |
| カゼイン塩 | | | | 5.0 | 5.0 | | | | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| キサンタンガム | | | | 0.3 | 0.3 | | | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| プルラン | | | | 1.5 | 1.5 | | | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 乾燥法 | FD | FD | FD | SD | SD | SD | FD | FD | SD | SD | FD | FD | SD |

【 0 0 5 0 】

< 実施例 2 ～ 6 >

実施例 1 で用いた界面活性剤の代わりに表 1 に示す界面活性剤（実施例 2：ショ糖脂肪酸エステル（S-1670、食品用、三菱化学フーズ株式会社）、実施例 3：コハク酸モノグリセリド（ポエム B-10、食品用、理研ビタミン株式会社）、実施例 4：ジアセチル酒石酸モノグリセリド（サンソフト No. 641D、食品用、太陽化学株式会社）、実施例 5：レシチン（サンレシチン A-1、食品用、太陽化学株式会社）、実施例 6：サンレシチン A-1、ペンタグリセリンオレイン酸エステル（サンソフト A-173E、食品用、太陽化学株式会社）を用いて溶液の調製を行った。

【 0 0 5 1 】

各界面活性剤の添加量を表 1 に示した。実施例 2、5 に関しては、実施例 1 と同様の調製条件下で各々の基材を添加して調製を行った。実施例 3、4 に関しては、界面活性剤を水性溶液に添加する代わりにズダン III で染色した油溶性物質であるパナセート 810 の中に添加して溶解する以外は、実施例 1 と同様の条件下で調製を行った。実施例 6 に関しては、サンレシチン A-1 を実施例 1 と同様に水性溶液に添加し、またサンソフト A-173E を実施例 3、4 と同様に油溶性物質に添加し、実施例 1 と同様の攪拌条件下で調製を行った。得られた混合液は、凍結乾燥機を用いて乾燥させた。

【 0 0 5 2 】

< 実施例 7 ～ 10 >

実施例1で用いた油溶性物質であるパナセート810の代わりに表1に示す油溶性物質（実施例7：粉末硬化油脂（TP-9、食品用、日本油脂株式会社）、実施例8：ドコサヘキサエン酸含有油（DHA-27MS、食品用、ハリマ化成株式会社）、実施例9：精製白色スピンドル油（AZミシンオイル、工業用、株式会社エーゼット）、実施例10：油溶性香料（レモン香料、食品用、長谷川香料株式会社）を用いて溶液の調製を行った。実施例7～9に関しては、実施例1と同様の調製条件下で各々の基材を添加して調製を行った。実施例10に関しては、界面活性剤としてSDSの代わりにポエムB-10を用い、実施例3と同様にズダンIIIで染色した油溶性レモン香料の中に添加し、溶解後、実施例1と同様の攪拌条件下で調製を行った。得られた混合液は凍結乾燥機を用いて乾燥させた。

【0053】

<実施例11～13>

実施例1と同様の調製条件下、油溶性物質の量を表1に記載したように変更し、各々の基材を添加して調製を行った。得られた混合液は、凍結乾燥機を用いて乾燥させた。

【0054】

<実施例14>

水546.0g中にサンレシチンA-1を7.8g添加し、T.K.ロボミックスで攪拌溶解した。この溶液に、油溶性色素のアスタキサンチン（アスタリールオイル50F、食品用、富士化学工業株式会社）が2.0質量%になるように染色したパナセート810の117.0gを、9,000rpmの攪拌条件下で徐々に添加し、20分間攪拌を行った。本実施例で用いた油溶性アスタキサンチン色素も上記実施例におけるズダンと同様に、各評価試験における油溶性物質の溶出状態の指標として用いた。攪拌後、同条件下でポアカルNの238.7gを徐々に添加し、添加後5分間攪拌して混合液1を得た。別途364.0gの水に、カゼイン塩（アラネート#180、食品用、株式会社エヌ・ゼット・エム・ピー）19.5g、プルラン（プルラン PF-20、食品用、株式会社林原）5.9g、キサンタンガム（エコーガムT、食品用、大日本製薬株式会社）1.2gを添加し、攪拌溶解させ混合液2を得た。この混合液2を混合液1に同条件下で徐々に添加し、混合した。攪拌の全工程において温度を41℃に調整して行った。調製後、混合液をL-12型スプレードライヤ（スプレードライヤ、大川原化工機株式会社）を用いて熱風入口温度180℃、排風出口80℃、原液温度40℃の条件下で噴霧乾燥し、粉末を得た。

【0055】

<実施例15>

実施例14と同様の調製条件下、表1に記載の組成で油溶性物質としてパナセート810の代わりにえごま油（マルタ精製えごま油、食品用、太田油脂株式会社）と抽出トコフェロール（BK-805、食品用、備前化成株式会社）を用い、また、界面活性剤としてサンレシチンA-1の代わりにサンソフトNo.641Dを用いて調製を行った。界面活性剤は、水層添加の代わりに油溶性物質に添加溶解後、実施例14と同様の攪拌条件下で混合液を調製した。調製後、混合液を実施例14と同条件下において噴霧乾燥させた。

【0056】

<実施例16>

実施例3と同様の調製条件下、カルシウム成分基材として、ポアカルNの代わりにホタテ貝殻焼成カルシウム粉末（シェルライムHT、食品用、北海道共同石炭株式会社）を用いて溶液の調製を行った。調製後、混合液を実施例14と同条件下で噴霧乾燥し、粉末を得た。

【0057】

<実施例17>

実施例16と同条件で混合液を調製し、凍結乾燥機を用いて乾燥を行い、粉末を得た。

【0058】

<比較例1>

実施例1と同様の調製条件下、界面活性剤を添加しないで混合液を調製した。調製後、混合液を凍結乾燥機により乾燥させた。

【0059】

<比較例2>

水910g中に、サンレシチンA-1、アラネート#180、プルランPF-20、エコーガムTを各々7.8g、19.5g、5.9g、1.2g添加し、T.K.ロボミックスで攪拌溶解した。その後、実施例14で用いたのと同濃度のアスタキサンチン染色パナセート810の117.0gを、9,000rpm攪拌条件下で徐々に添加し、20分間攪拌を行った。攪拌後、同攪拌条件下で238.7gのポアカルNを徐々に添加し、添加後5分間攪拌させ混合液を得た。攪拌の全工程において温度を41℃に調整して行った。調製後、混合液をL-12型スプレードライヤにより、熱風入口温度180℃、排風出口温度80℃、原液温度40℃の条件下において噴霧乾燥させた。

【0060】

<比較例3>

実施例14と同様の調製条件下で、ポアカルNの代わりにデキストリン（パインディックス#3、食品用、松谷化学工業株式会社）を用い、表1に記載の組成で混合液を調製した。調製後、混合液を実施例14と同条件下で噴霧乾燥させた。

【0061】

<比較例4>

比較例2と同条件で混合液を調製し、調製混合液を凍結乾燥機にて乾燥を行った。

【0062】

<比較例5>

比較例2と同様の調製条件下、界面活性剤として、ポエムB-10を水性溶液に添加する代わりにズダンで染色したパナセート810の中に添加して溶解後、これを同攪拌条件下で徐々に添加して攪拌を行った。さらに、同攪拌条件下でポアカルNの代わりにシェルライムHTを徐々に添加し、5分間攪拌させ混合液を得た。得られた混合液を凍結乾燥機にて乾燥させた。

【0063】

<比較例6>

比較例5と同様の条件下で混合液を調製し、得られた混合液を比較例2と同条件下で噴霧乾燥させた。

【0064】

<安定性試験>

上記で得られた各粉末を用いて、以下の安定性試験を行った。

1. 遠心による油性物質吸着力の測定

上記実施例および比較例で得られた粉末5.0gに、それぞれ精製水28.3gを加え、溶液中の粉末の質量比が15.0%になるように調製し、混合後、遠沈管（3191-335、50ml、株式会社イナ・オプティカ）に混合液を移し、マイクロ冷却遠心機（3700、久保田商事株式会社）にて任意の負荷をかけ、油性色素で着色した油性物質の溶出状態を観察した。遠心条件は15℃、10分間とし、任意の遠心力を与えた。結果を以下の表2に表す。

【0065】

表2において、吸着については、○は油性物質が吸着したことを示し、×は油性物質が吸着していないこと、すなわち、乾燥前の調製液中で油性物質がカルシウム成分に付かずに水性溶液上面に浮いているまたは油性物質が分離していることを示す。粉末化については、○は、油性物質が粉末化されたことを示し、×は粉末化できなかったことを示し、△は、生成物がペースト状であったことを示す。また、以下の1～4の安定性試験の結果において、溶出状態について、◎は油性物質の溶出が全く観察されなかったことを示し、○は油性物質のほんのわずかな溶出が見られただけで本発明での粉末性能を満たし、実質的に溶出しなかったことを示し、△は若干、油性物質の溶出が見られたことを示し、×は油性物質がほぼ完全に溶出したことを示す。

【0066】

【表 2】

| 実施・比較例 | 吸着 | 粉末化 | 遠心力(g) | | | | | | | |
|--------|----|-----|--------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | | 0 | 500 | 2,000 | 3,000 | 4,000 | 5,000 | 8,000 | 12,000 |
| 実施例1 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例2 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例3 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例4 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例5 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例6 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 実施例7 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例8 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例9 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例10 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |

| 実施・比較例 | 吸着 | 粉末化 | 遠心力(g) | | | | | | | |
|--------|----|-----|--------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | | 0 | 500 | 2,000 | 3,000 | 4,000 | 5,000 | 8,000 | 12,000 |
| 実施例14 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例15 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例16 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例17 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比較例1 | × | × | × | × | × | × | × | × | × | × |
| 比較例2 | × | ○ | △ | × | × | × | × | × | × | × |
| 比較例3 | × | ○ | × | × | × | × | × | × | × | × |
| 比較例4 | × | △ | × | × | × | × | × | × | × | × |
| 比較例5 | × | △ | △ | △ | △ | △ | △ | × | × | × |
| 比較例6 | × | ○ | ◎ | ○ | △ | △ | △ | × | × | × |

【0067】

表2の結果から、比較例で製造した粉末においては油溶性物質の吸着がみられないのに対し、本発明の油溶性物質含有粉末においては油溶性物質がカルシウム成分に吸着することがわかった。また、本発明の方法により、界面活性剤やカルシウムの種類並びに油溶性物質の種類にかかわらず、油溶性物質が良好に粉末化されることが明らかになった。さらに、比較例に基づいて作製した油溶性物質含有粉末においては、少なくとも5,000gの遠心力を加えるといずれの場合も油溶性物質が溶出したが、本発明の油溶性物質含有粉末においては、12,000gの遠心力を加えた場合であっても油溶性物質は実質的に溶出しなかった。

【0068】

また、油溶性物質含有量のみを変化させ、その他は同じ条件で製造した実施例1、11、12および13の油溶性物質含有粉末について遠心力を加えた場合の安定性について上記と同様に試験した結果を以下の表3に表す。

【0069】

【表 3】

| 実施・比較例 | 油溶性物質含有量 (質量%) | 遠心力(g) | | | | | |
|--------|-------------------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | 2,000 | 3,000 | 4,000 | 5,000 | 8,000 | 12,000 |
| 実施例1 | 30.0% | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例11 | 35.0% | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例12 | 37.5% | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例13 | 40.0% | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |

【 0 0 7 0 】

表 3 の結果から、本発明の油溶性物質含有粉末は、その油溶性物質含有量にかかわらず油溶性物質の保持能力が高く、安定性を有することがわかった。

【 0 0 7 1 】

2．水性溶液中における安定性の経時変化

実施例 1、9、14 および 17、ならびに比較例 2 および 3 で得られた粉末 10.0g に、それぞれ精製水 90.0g を加え、溶液中の粉末質量比が 10.0% になるように調製後、浸透培養機（NTS-1300、東京理化工機株式会社）にて 30.0℃、100rpm の条件下で任意の時間処理を行い、油溶性色素で着色した油溶性物質の溶出状態を観察した。結果を以下の表 4 に表す。

【 0 0 7 2 】

表 4 の結果より、本発明の油溶性物質含有粉末は、長時間にわたって油溶性物質を保持し、安定性を持続することがわかった。

【 0 0 7 3 】

【表 4】

| 実施・比較例 | 経過時間(h) | | | | | | |
|--------|---------|---|---|---|---|----|----|
| | 0 | 1 | 2 | 4 | 8 | 16 | 24 |
| 実施例1 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例9 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例14 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例17 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比較例2 | △ | × | × | × | × | × | × |
| 比較例3 | × | × | × | × | × | × | × |

【 0 0 7 4 】

3．熱水中における安定性

実施例 1、7、9、14 および 17、ならびに比較例 2 および 3 で得られた粉末 10.0g に、それぞれ精製水 90.0g を加え、溶液中の粉末質量比が 10.0% になるように調製後、90℃の温浴下で 30、60 分間処理を行い、油溶性色素で着色した油溶性物質の溶出状態を観察した。結果を以下の表 5 に示す。

【 0 0 7 5 】

【表 5】

| 実施・比較例 | 経過時間(min) | | |
|--------|-----------|----|----|
| | 0 | 30 | 60 |
| 実施例1 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例7 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例9 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例14 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例17 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比較例2 | △ | × | × |
| 比較例3 | △ | × | × |

【 0 0 7 6 】

表 5 の結果から、本発明の油溶性物質含有粉末は、熱水条件下においても安定性を有することがわかった。

【 0 0 7 7 】

4．高温処理（乾式）における安定性

実施例 1、7、9、14 および 17、ならびに比較例 2 および 3 で得られた粉末 45.0 g を、それぞれビーカー内に均一に広げ、150℃に調整した卓上型熱風式恒温器（DRY Z OVEN DZ-60、旭科学株式会社）で 30 および 60 分間処理を行った。処理を行った各粉末 5.0 g に精製水 28.3 g を加え、溶液中の粉末質量比が 15.0 % になるように調製し、混合後、遠沈管に混合液を移し、遠心分離機にて任意の負荷をかけ油溶性色素で着色した油溶性物質の溶出状態を観察した。遠心条件は 15℃、10 分間とし、任意の遠心力を与えた。結果を以下の表 6 に示す。

【 0 0 7 8 】

【表 6】

| 実施・比較例 | 経過時間 (min) | 遠心力(g) | | | | |
|--------|---------------|--------|-------|-------|-------|--------|
| | | 0 | 2,000 | 5,000 | 8,000 | 12,000 |
| 実施例1 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 60 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例7 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 60 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例9 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| | 60 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例14 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| | 60 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 実施例17 | 30 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 60 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比較例2 | 30 | × | × | × | × | × |
| | 60 | × | × | × | × | × |
| 比較例3 | 30 | ○ | × | × | × | × |
| | 60 | ○ | × | × | × | × |

【0079】

表6の結果から、本発明の油溶性物質含有粉末は、高温での乾燥処理に付した場合および強度の遠心力を加えた場合であっても油溶性物質を溶出せず、安定性が高いことが明らかとなった。

【0080】

すなわち、上記安定性試験の結果から、以下のことが明らかとなった。

界面活性剤の種類を変化させた実施例1～6に関する結果から、本発明の油溶性物質含有粉末は、添加する界面活性剤の種類や界面活性剤の併用の有無にかかわらず、安定性を有することがわかる。また、実施例1および3に関する結果から、界面活性剤は、水性溶液中に添加しても、油溶性物質中に添加しても、その双方に添加してもよいことがわかる。さらに、実施例1および11～13に関する結果から、本発明に示す範囲であれば粉末中に含有する油溶性物質の量にかかわらず本発明に示す性能を有することがわかる。

【0081】

一方、実施例1と比較例1に関する結果から、界面活性剤を添加しない場合は粉末化できず、界面活性剤が存在することで本発明に示す性能をもたらす事がわかる。

【0082】

実施例14と比較例3に関する結果から、本発明に記す製造工程と同様の添加手順で調製を行い、基材としてカルシウム成分のかわりに水溶解性のデキストリンを使用した場合、粉末化されるものの水性溶液中で容易に粉末化した基材が溶け、油溶性物質が溶出してしまう。このことから、本発明に示す性能は、水性溶液中で溶けにくいカルシウム成分によってもたらされる事がわかる。

【0083】

実施例1および7～10に関する結果から、本発明の油溶性物質含有粉末は、含有させる油溶性物質の種類にかかわらず安定性を有することがわかる。

【0084】

実施例1～15と実施例16および17に関する結果から、本発明の油溶性物質含有粉末は、基材として使用するカルシウム成分の種類によらず、遠心力による加圧、水中での時間経過、熱水中での放置または高温下での乾燥、いわゆる本安定性試験での環境および条件に対し、安定性を有することがわかる。

【0085】

実施例14および15に関する結果から、本発明の油溶性物質の製造方法においては、油溶性物質、カルシウム成分および界面活性剤を混合後、カルシウム成分に油溶性物質が吸着した後であれば、カゼイン塩等の副基材を添加しても安定性を有することがわかる。一方、比較例2および4～6に関する結果から、カルシウム成分添加前にカゼイン等の副基材を添加して製造した場合は、良好な粉末化が必ずしも達成できず、粉末化された場合であっても油溶性物質の保持能力が低く、安定性を有しないことがわかる。このことから、本発明に示す製造工程と添加手順により本発明に示す性能を有する油溶性物質含有粉末が得られる事がわかる。また、実施例1～13および17ならびに実施例14～16に関する結果から、油溶性物質含有粉末の安定性は乾燥方法に依存しないこともわかる。

【0086】

流動性試験

実施例4および15、比較例2、3および6で得られた粉末について、マルチテスターMT-1000（株式会社セイシン企業）を用い、注入法によって安息角を測定した。安息角は各粉末の山の角度を3ヶ所測定し、相加平均した値を用いた。また、安息角指数は換算表に基づいて値を求めた。結果を以下の表7に示す。

【0087】

【表 7】

| 実施・比較例 | 安息角(θ _r) | 安息角指数 |
|--------|----------------------|-------|
| 実施例4 | 47 | 12 |
| 実施例15 | 48 | 12 |
| 比較例2 | 59 | 7 |
| 比較例3 | 62 | 7 |
| 比較例6 | 59 | 7 |

【0088】

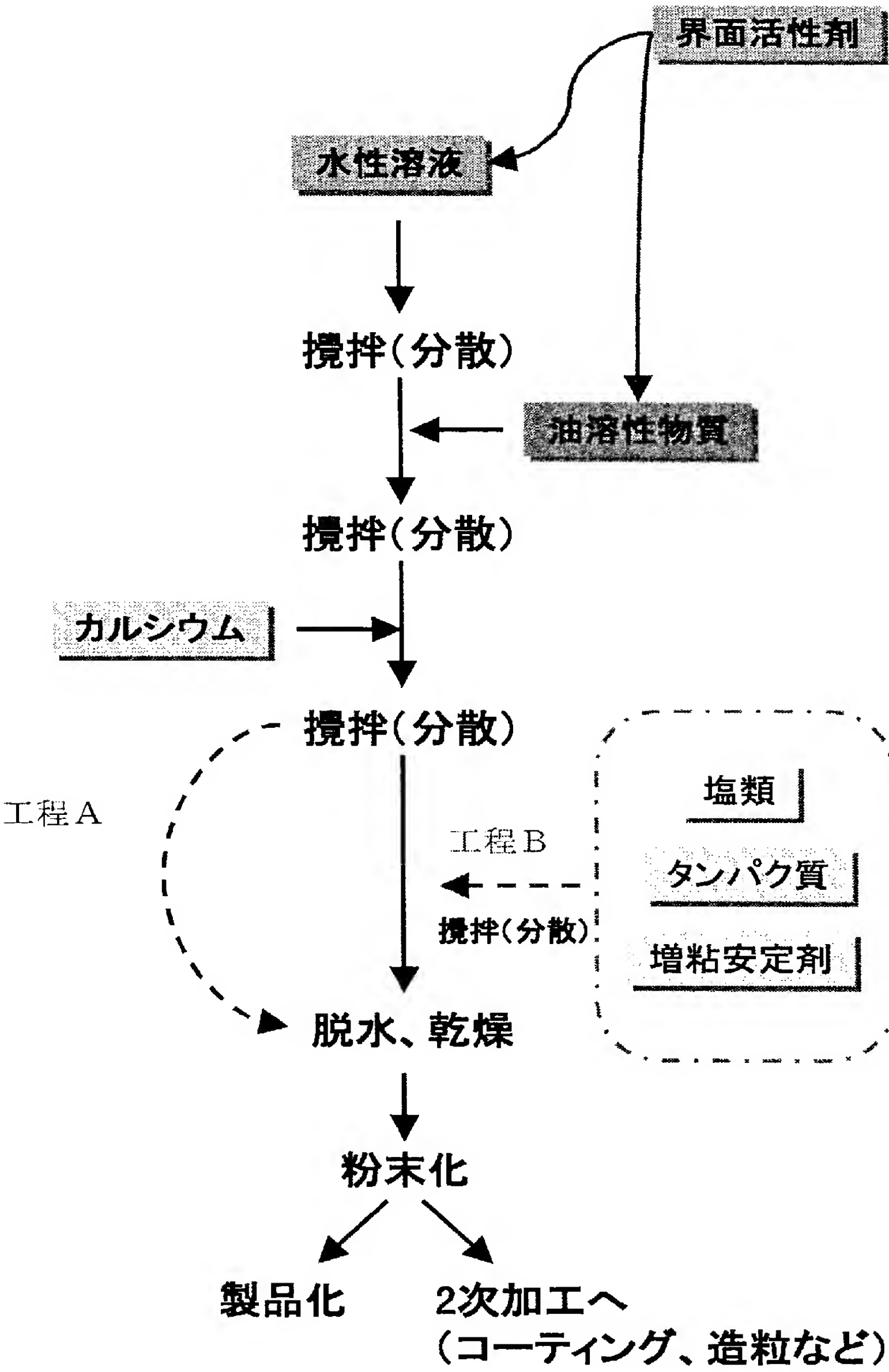
表7の結果より、本発明に基づいて作製した油溶性物質含有粉末は、比較例と比べ優位な差が見られ、流動性が優れている結果を得た。このことから、本発明に基づいて作製した油溶性物質含有粉末は、本発明に記載する副基材の有無にかかわらず従来技術で作製された油溶性物質含有粉末よりも流動性が改善される事がわかる。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】 本発明の油溶性物質含有粉末の製造方法の一態様を表す図である。

【図2】 安息角の原理を表す図である。



流動性の悪いもの

流動性の良いもの



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、油溶性物質を含有する粉末であって、加圧、加温または加水処理等に対し、油溶性物質が実質的に溶出しない粉末を製造することである。

【解決手段】 界面活性剤の存在下、水性溶液中に油溶性物質およびカルシウム成分を分散させ、得られた混合液を乾燥させることにより油溶性物質含有粉末を製造する方法。

【選択図】 なし

出願人履歴

3 9 1 0 0 4 1 2 6

20030716

住所変更

5 9 1 0 2 1 3 1 6

東京都中央区日本橋小伝馬町 1 6 番 8 号 共同ビル
株式会社キティー